

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特 許 出 願 公 開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-216963

®Int. Cl.⁵

識別記号

广内整理番号

⑩公開~平成3年(1991)9月24日

H 01 M 8/06

R K 9062-5H 9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

劉発明の名称 気体分離膜を用いた燃料電池

②特 願 平2-10554

②出 願 平2(1990)1月22日

⑩発 明 者· 西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式 会社内

⑩発 明 者 市 野 敏 弘 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内

⑩発 明 者 山 本 二 三 男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内

⑪出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑩代 理 人 弁理士 中 本 宏 外 2名

明 細 書

1. 発明の名称

気体分離膜を用いた燃料電池

- 2. 特許請求の範囲
 - 燃料ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の水素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。
 - 2. 酸化剤ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の酸素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。 〜
 - 3. 燃料がス及び酸化剤がスを、それぞれポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、燃料がス中の水素及び酸化剤がス中の酸素の分圧を両方共増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は燃料電池に関し、特に燃料電池に供

給される燃料ガス及び酸化剂ガスに関する。 〔従来の技術〕

提来、燃料電池に供給される燃料がスは、例えば、リン酸型燃料電池の場合には都市がスやメタノールなどを改質装置やシフトコンパータを介して水業と二酸化炭素に改質している。このため燃料がス中の水素濃度は、都市がスの場合約80%、メタノールの場合約75%であった。この燃料がスの水素濃度を高める方法として、米国特許3765946号に改質がス分離器を使用したものがあるが実用的ではなかった。

また、酸化剤ガスでは一般的には空気が使用されていたため、酸果濃度は約20%に過ぎなかった。このため液膜を使って空気中の酸素を精製する方法(米国特許3674022号)や酸素富化膜を利用する方法(特開昭60~23977号)があるがいまだ実用には至っていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

そして、燃料電池は高温で反応させるため、

燃料ガスや酸化剤ガスも高温で供給される。例えば、リン酸型電池の場合 2 0 0 でで反応させるため、ガスも同じ温度で供給される。このため、通常の気体分離膜を用いることができなかった。

本発明の目的は、気体分離膜を用いることにより、燃料電池に供給する燃料ガス中の水素濃度及び酸化剤ガス中の酸素濃度を高めることによって、燃料電池の効率を向上させることにある。

[課題を解決するための手段]

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は燃料電池に関する発明であって、燃料ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の水素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする。

また、本発明の第2の発明は他の燃料電池に関する発明であって、酸化剤ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の酸素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手

関しても、酸素の透過量の方が窒素の透過量に比べて大きいため、酸素 富化性がある。例えば、3、3、4、4~ピフェニルテトラカルボン酸ニ無水物と4、4~ジアミノジフェニルエーテルから合成したポリイミドにおける各がスの透過量と活性化エネルギーは表1のようになる
「腹、第11巻、第48頁(1986)」。

表 1 各ガスの送過量 (25 tc)

水 楽 38.4 17.6 12.8 11.1 12.8 0.490 23.4 数 第 1.88 19.6	<i>ז</i> י	Z	透過量 10-1°n°(STP)m /m°sPa	活性化 エネルギー kJ/mol
一酸化炭素 0.490 23.4 酸 弗 1.88 19.6	水:	楽	38.4	17.6
酸 典 1.88 19.6	二酸	化炭素	11, 1	12.8
	一 酸	化炭素	0.490	23.4
2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	醚 :	粜	1.88	19.6
窒素 { 0.236 25.9	2	乘	0.236	25.9

また、燃料電池では通常、高温度のガスが供 給される。従来の高分子膜では耐熱性に劣って いたため使用が限定されていたが、ポリイミド・

役を有することを特徴とする。

そして、本発明の第3の発明は他の燃料電池に関する発明であって、燃料がス及び酸化剤がスを、それぞれポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、燃料ガス中の水素及び酸化剤がス中の酸素の分圧を両方共増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする。

本発明は燃料ガス及び酸化剤ガスを燃料電池に供給する直前にポリイミド製気体分離膜を透過させることにより、燃料ガス中の水素濃度及び酸化剤ガス中の酸素濃度を高めることを主要な特徴とする。

従来、燃料がス中の水素と二酸化炭素を分離することは通常のち密なポリイミド膜を用いることにより、水素と一酸化炭素の分離に透過することができる。また、水素と一酸化炭素の分離に活過させることができる。更に、酸化剤として、過させることができる。更に、酸化剤と塩素にしている空気中の酸素と窒素に

は有機材料中で最も耐熱性に優れ、連続使用温度が200度以上可能である。更に、表1の活性化エネルギー値が正値を持つため、温度が上昇すればするほど透過量が増大するという利点がある。その上、水楽と二酸化炭素の分離に関しては分離比の向上も可能である。

本発明で用いられるポリイミドは主として酸 二無水物とジアミンを反応さることによって 得られるが、市販品を用いてもよい。市販品で は、デュポンのカブトン®、宇部奥産のユービ レックス®、三菱化成のノバックス®、日東電 エのニトミドフィルムが利用できる。またこと 販のポリイミドコーティング剤を用いることも 可能である。

〔寒旆例〕

次に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、実施例はリン酸型燃料電池をモデルとしているため、200℃で電気化学反応させているが、リン酸型燃料電池に限定するもの



ではない。なお、第1図~第11図は、本発明の燃料電池の実施例のシステム概略図である。

ピロメリット酸二無水物 2.18g (0.01モル) と2.2~ピス (トリフルオロメチル) ー4.4~ジアミノピロニ (0.01 を100 で 100 で 10

反応かつ標準電極電位が反応がス圧より大きく 変化しないと仮定すると以下の式で示される (例えば、玉虫伶太著、電気化学、東京化学同 人、1967、5.3節参照)。

$$J = nFkCx exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} (g - g^{\alpha}) \right)$$

ここで、 k は植準状態の速度定数、 Cxは反応物 濃度、 α は正方向への反応のしやすさ、 ε は陽極あるいは陰極の電極電位、 ε ° は陽極あるいは陰極の環準状態の電極電位を示す。 すなわち、電流密度は反応物の濃度に比例する。 したがって、燃料電池の効率は理想的には 2 2.3 %の向上が期待できる。

実施例2

都市ガスを燃料とする場合、第1図のように気体分離膜をシフトコンパータと燃料電池の間に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を高める。気体分離膜として、3.3′,4.4′ ・ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4〜ジアミノジフェニルエーテルから合成した

表 2 各ガスの透過量

	送過量(33℃)	透過量(200℃)
ガス	10-'"m"(STP)m /m"sPa	10 ⁻¹⁰ m ² (STP)m / m ² sPa
水 素	740	3400
二酸化炭素	230	400
一酸化炭素	12.9	77
酸 皋	45.3	150
室 柔	8.47	50

都市ガスを燃料とする場合、第1図の記池の店 気体分離膜をシフトコンパータと燃料を に入れることにより、燃料がスキーの水水 を用いると、200℃での水素と二酸的でを を用いると、200℃での水素と一酸的の水 を用いると、200℃での水素と一酸的の水 を用いると、200℃であるの水素と 透過量比は約8.5:1となるので透過の水 透過度79.3%が97.0%に増加することを 液度 79.3%が97.0%に増加することを 液度 8.5%における電流密度 反応が理想的で、水素、酸素分圧に対して1次

ポリイミドを用いると、表1より200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度79.3%が96.6%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には21.8%の向上が期待できる。

寒 施 例 3

部市ガスを燃料とする場合、第2図のように気体分離膜を改質装置とシフトコンパータの間に入れることにより、燃料ガス中の水素濃したの、実施例1と同をおりイミドを用いると、2000での水素でして、機構できる。したがって、燃料電池の効率は理想的には25.3%の向上が期待できる。

実施例 4

都市ガスを燃料とする場合、第2図のように 気体分離膜を改質装置とシフトコンバータの間 に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を



高める。気体分離膜として、実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と一酸化炭素の透過量比は約33:1となるので透過前の水素濃度79.3%が99.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には25.2%の向上が期待できる。

メタノールを燃料とする場合、第3図のように気体分離膜を改質装置と燃料電池の間に入れることにより、燃料がス中の水素濃度を高める。気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は約8.5:1となるので透過前の水素濃度75%が96.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には28.3%の向上が期待できる。

実施例 6

メタノールを燃料とする場合、第3図のように気体分離膜を改質装置と燃料電池の間に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を高める。

実施例8

空気を酸化剤がスとして用いる場合、第4例のように空気をも200元に加熱してが対ス中の酸液を透過させる。とにより、酸化分離膜を透過させる場合に比べ、単位時間の数率透過で過過を増加することができる。例はな分離膜としてでは118の向上が期待できる。

実施例 9

空気を酸化剤ガスとして用いる場合、第5図のように空気を気体分離膜を透過させて酸化剤ガス中の酸素濃度を向上させた後、加熱して200℃にして燃料電池に供給する。200℃で気体分離膜を透過させる場合に比べ、酸素と

気体分離膜として、実施例 2 と同じポリイミドを用いると、 2 0 0 ででの水素と二酸化炭素の透過量比は約 7.1 : 1 となるので透過前の水素濃度 7 5 %が 9 5.5 %に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 27.3 %の向上が期待できる。

実施例7

空気を酸化剤がスとして用いる場合、第4図のように空気を200℃に加熱してかがス中の離膜を透過させる。全温はの気体分離膜を透過させる。全温はの気体分離膜を透過させる。単位時間当りの酸素透して、実施例1と同じばリイミドを明めると、200℃では3、3倍の素を強力と同じばリイミドをの酸素の透透量に比べ、200℃では3、3倍の素を酸を20.9%が44.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には111%の向上が期待できる。

翌素の分離比を増加することができる。 気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、33℃での酸素と窒素の透過量比は5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には179%の向上が期待できる。

実施例10

実施例11

実施例1と実施例7のシステムを第6回のように組合せることにより、燃料がス中の水果と配別で大地をである。とのの水果の濃度を両方共地をでいるのでは、実施例1とはがの水果と二酸での水果と二酸での水果と二酸での水果と一般である。また、200での酸燥と整常を20.9%が44.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には158%の向上が期待できる。

実施例12

実施例2と実施例8のシステムを第6図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は7.1:1となるので透過前の

実施例14

寒 施 例 1 5

実施例1と実施例9のシステムを第7図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例1と同じボリィミドを用いると、200℃での水素と二酸化

水 景 濃 度 7 9. 3 % が 9 6. 6 % に 増 加 す る こ と が で き る。 ま た 、 2 0 0 0 ℃ で の 酸 素 と 窒 素 の 透 過 量 比 は 3. 1 : 1 と な る の で 透 過 前 の 酸 素 濃 度 2 0. 9 % が 4 5. 5 % に 増 加 す る こ と が で き る。 し た が っ て 、 燃 料 電 池 の 効 率 は 理 想 的 に は 16 6 % の 向 上 が 期 待 で き る。

実施例もとと、総別のシステムを第6回のように組合せることにより、総料ガス中の水果との濃度を増加させるの数に実施例1と同じポリカを開放したがの数には2と同じポリイを、関化がよりを用いるとと、2000をでの水果と二酸では3.1:1とはでのので透過できる。また、2000で透過が加するとは3.1:1とは増加するとは3.1:1とは増加するのでは過かできる。したがって、燃料できる。したがったが期待できる。

実施例16

実施例13

実施例2と実施例10のシステムを第7図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸器の濃度を両方共増加るにで、実施例2と対の分離膜として、実施例2と素での水素での水素を変化性素の透過量比は約7.1:1となるの酸素とでは透過性は約7.1:1となるの酸素とでは透過性は約7.1:1となるので透過前の水素を変化がある。また、255℃の酸素との酸素との透過性は約7.1:1となるので透過前の酸素との透過度20.9%が68.1%に増加することができる。



実施例17

実施例1と実施例10のシステムを第7回のままがのは組合せることはかり度をある。 燃料がス中の酸素の酸 として気体分離 膜として気体分離 膜として気体分離 膜との気体分離 膜といるのでを がって といるので はいめい がって といるので といるの は 知 伊きる。

実施例18

実施例2と実施例3のシステムを第7図のように組合せることにより、燃料ガス中の水楽と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。 燃料ガスの気体分離膜として実施例2のポリイ

したがって、燃料電池の効率は理想的には164 %の向上が期待できる。

実施例20

実施例4 と実施例8 のシステムを第8 図のように組合せることにより、燃料がス中の水染との改集の選度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例2 とと同じポリイミドを用いると、200 ででの水 素と一酸化炭素の透過度79.3%が99.3%に増加することができる。また、200 ででの酸素と堕かがすることができる。また、200 ででの酸素と堕かができる。また、200 ででの酸素とらいができる。は、11となるので透過的の酸素としたがって、燃料電池の効率は理想的には173%の向上が期待できる。

実施例21

実施例3と実施例8のシステムを第8図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の激度を両方共増加させる。燃料ガスの気体分離膜として実施例1と同じボ

まドを用い、酸化剤がスの気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、2000ででの水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度79.3%が96.6%に増加することができる。また、33℃での酸素と窒素の透過量比は約5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には240%の向上が期待できる。実施例19

実施例3と実施例7のシステムを第8図のように組合せることにより、燃料がス中の水業と配数化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、200ででの水業と一酸化炭素の透過量比は約44:1となるので透過前の酸素との透過量比は3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が44.2%に増加することができる。

リイミドを用い、酸化剂がスの気体分離膜として実施例 2 と同じポリイミドを用いると、 200 ででの水果と一酸化炭素の透過量比は約 4 4:1となるので透過前の水素濃度 7 9.3 %が 99.4%に増加することができる。また、 2 0 0 ででの酸素と窒素の透過量比は約 3.1:1となるので透過前の酸素濃度 2 0.9 %が 45.5%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 1 7 3 %の向上が期待できる。 実施例 2 2

実施例 4 と実施例 7 のシステムを第 8 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤がス中の酸素の酸度を実施例 2 と同じまり イミドを用い、酸化剤がスの気体分離膜として実施例 1 と同じまりイミドを用いると、200で変換の水素と一酸化炭素の透過度 7 9. 3 96 が 99.3 96 に増加することができる。また、200で透過量比は3:1となるので透過量比は3:1となるので透過量比は3:1となるので透

過前の酸素濃度 2 0.9 % が 4 4.2 % に 増加することができる。 したがって、 燃料 電池の効率は理想的には 1 6 4 % の向上が期待できる。 実施例 2 3

実施例3と実施例9のシステムを第9図のように組合さることにより、燃料ガス中の水素との渡度を両方共増加にポリーの酸素の渡度を研りしたの水素とのの気体のの気体のでは、2000で、水素では、1となるの水素では、1となるのでは、1となるのでは、1となるのでは、1となるのでは、1となるのでは、100万で、火料である。

実 施 例 2 4

実施例 4 と実施例 1 0 のシステムを第 9 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させ

となるので透過前の酸素温度 2 0.9 % が 6 8.1 % に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 3 0 8 %の向上が期待できる。

実施例26

実施例 5 と実施例 7 のシステムを第 1 0 図の

る。各々の気体分離腰として実施例2と同じポリイミドを用いると、2000ででの水業と一酸化炭素の透過量比は約33:1となるので透過前の水素濃度79.3%が99.3%に増加することができる。また、250での酸素と窒素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の酸素酸度20.9%が68.1%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には308%の向上が期待できる。

実 施 例 2 5

実施例3と実施例10のシステムを第9図のように組合せることにより、燃料がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。燃料がスの気体分離膜として実施例12にの水素と同じポリイミドを用いると同じポリイミドを用いるといる。また、200での酸素と窒素の透過量比は約7.1:1

ように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剂ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として実施例1と同同にポリイミドを用いると、2000℃での水素と正酸化炭素の透過量比は8.5:1となるので透過前の水素濃度75%が96.2%に増加することができる。また、200℃透過前の酸素と窒素の透過粉が44.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には171%の向上が期待できる。

実施例28

実施例 6 と実施例 8 のシステムを第10図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と 2 0 0 ででの水業と 1 は 1 となるので低級 2 と前の水素 2 正 3 が 3 5.5 % に増加することができる。また、200ででの酸素と窒素の透光を



過量比は約3.1:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が45.5%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には178%の向上が期待できる。

実施例29

実施例 5 と実施例 8 の と 大 を 第 1 0 図 の 水 さ と 実 施 例 8 の と な な か 方 共 物 の と な な か 方 共 物 の た な と な と か か 方 共 物 の た な と か か ま せ の し か か ま と か か ま と か か ま と か か ま と と か か ま と と か か ま と と か か ま と と か か ま と と か か で と と か か で と と が か で と と が か で と と が か で と と が か で と と が か で と と か か で と と か か で と か か で と か か で さ と か か で さ と か か で さ な か か で さ と か か で さ な か か で さ は か か で さ な か か で は 1 8 0 % か の 向 上 が か の か な は 理 想 的 に は 1 8 0 % の の 上 か 期 待 で き る 。

実施例30

前の水素濃度 7 5 % が 9 6.2 % に増加することができる。また、 3 3 ℃ での酸素と窒素の透過量比は約 5.3 : 1 となるので透過前の酸素濃度2 0.9 % が 5 8.3 % に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には258%の向上が期待できる。

寒 絡 例 3 2

実施例 6 と実施例 1 0 のシス 5 ム を 第 1 1 図 のように組合せることにより、燃料がス中の 砂素の 濃度を 両方共増 加っている。 各々の気体分離 腰 として、 実施例 1 と 1 での 水 1 に 2 での 水 2 での 水 3 での 3 を 2 での 3 を 3 1 5 % の向上が期待できる。

実施例33

実施例 6 と実施例 7 のシステムを第 1 0 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガスの気体分離膜として実施例 2 と間じばり 4 ま 2 の気体分離膜として実施例 1 と間に ポリイミを用いるとに 2 0 0 での水素と二酸 的 ススを用いるとは 2 0 0 での水素と二酸 的 の水素 没度 7 5 %が 9 5.5 %に増加することができる。 また、200 で活過前の酸素濃度 2 0.9 %が 4 4.2 %に増加することができる。 は 2 %に増加することができる。 は 2 %に増加することができる。 かって 燃料 徳池の の 東 1 は 理想的には 1 7 1 % の 向上が 期待できる。 実施 例 3 1

実施例 5 と実施例 9 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、 燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。 各々の気体分離膜として、 実施例 1 と同じポリイミドを用いると、 2 0 0 での水素と二酸化炭素の透過量比は 8.5:1となるので透過

実施例 5 と実施例 1 0 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がスの気体分離膜として実施例 1 と同じポリイミドを用い、酸化剤がスの気体分離。 1 として実施例 2 と同じポリイミドを用いて、酸化剤がスの気体分離。 2 0 0 ででの水素と二酸的の水素の透射比は 8 5 : 1 となるので透過酸比はができる。 また、 2 5 ででの酸素と強強素の透過酸比はができる。 5 : 1 となるので透過酸比は約 7 . 1 : 1 となるので透過酸比は約 7 . 1 : 1 となるので透過的の酸素と 2 0.9 %が 6 8.1 %に 切ってることがって、 燃料電池の効率は理想的には 3 1 8 %の向上が期待できる。

実施例34

実施例 6 と実施例 9 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。燃料ガスの気体分離膜として実施例 1 と同じポリイミドを用い、酸化剤ガスの気体分離膜



として実施例2と同じポリイミドを用いると、200ででの水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度75%が95.5%に増加することができる。また、33℃での酸素と窒素の透過量比は約5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には255%の向上が期待できる。

(発明の効果)

以上説明したように本発明は、気体分離膜を用いることにより燃料かス中の水素及び酸化剤がス中の酸素濃度を高めることができるので、 燃料電池の効率を向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図~第11 図は、本発明の燃料電池の実 施例のシステム概略図である。









